UNIVERSITE IBN ZOHR

Ecole Nationale des Sciences Appliquées d’Agadir



Filière Classe préparatoire

Première Année

COURS D’ATOMISTIQUE

Cours préparé par :

Dr. R. SALGHI, Professeur Habilité à l’Ecole Nationale des Sciences Appliquées d’Agadir
Pr. L. BAZZI, Professeur à la Faculté des Sciences d’Agadir
Pr. A. BELHACHEMI, Professeur à la Faculté des Sciences d’Agadir

Chapitre I

STRUCTURE DE L'ATOME

CONSTITUANTS DE LA MATIERE

INTRODUCTION

La matière est formée à partir de grains élémentaires: les **atomes**. 112 atomes ou éléments ont été découverts et chacun d'eux est désigné par son nom et son symbole.

Exemple : Carbone : C ; Azote : N.

Les atomes diffèrent par leurs structures et leurs masses, et sont eux même fragmentés en petites particules : **les électrons, les protons et les neutrons.**

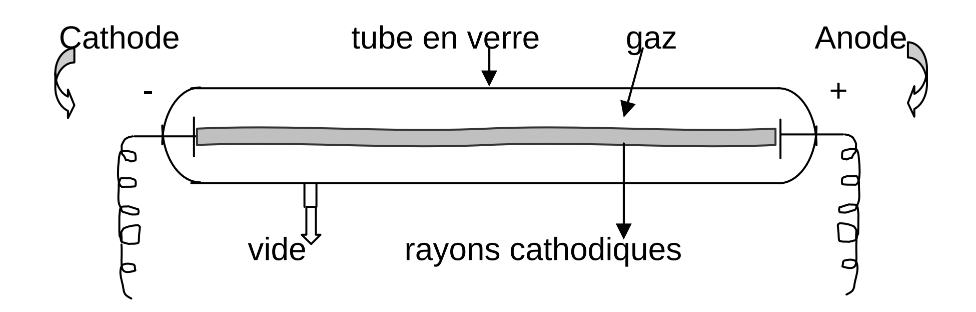
En fait, l'atome n'existe pas souvent à l'état libre, il s'associe avec d'autres pour former des molécules. On a des molécules ***monoatomiques*** : gaz rares (He, Ne, Ar,…), ***diatomiques*** (H_2, O_2, NaCl,…) et des molécules ***polyatomiques*** (H_2O, H_2SO_4,…).

I - ELECTRON

L'atome est un ensemble électriquement neutre comportant une partie centrale, le noyau (protons + neutrons), où est centrée pratiquement toute sa masse, et autour duquel se trouvent des électrons.

1 - Mise en évidence : Expérience de J.J. Thomson

Sous l'effet d'une tension électrique très élevée (40 000 volts) appliquée entre les deux parties internes d'un tube à décharge, un faisceau est émis de la cathode, appelé ***rayons cathodiques*** et recueilli par l'anode.



2- Propriétés des rayons cathodiques :

- Se propagent de façon ***rectiligne*** et ***perpendiculaire*** à la cathode.

- Ils sont constitués de particules qui transportent de ***l'énergie***.

- Ils sont déviés par un champs électrique vers le pôle positif, ce qui indique que les particules constituant ces rayons sont chargées ***négativement***.

En 1891, Stoney a donné le nom **d'électron** pour les particules constituant les rayons cathodiques.

Les expériences de Thomson et Millikan, nous ont permis de déterminer la charge **e** et la masse $\mathbf{m_e}$ de l'électron :

$$\mathbf{e} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb ou C}$$

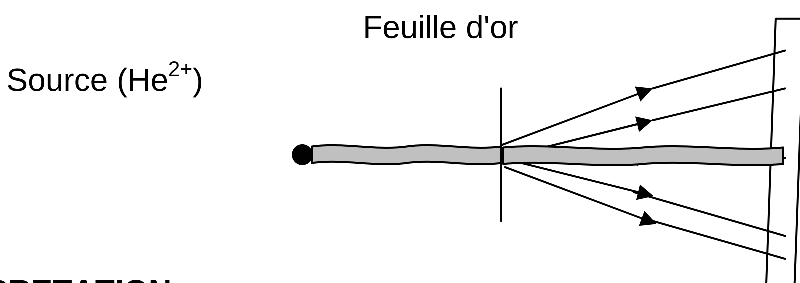
$$\mathbf{m_e} = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg.}$$

II - NOYAU

1- Mise en évidence : Expérience de Rutherford

L'expérience consiste à bombarder une très mince feuille de métal (Or) par le rayonnement constitué de noyaux d'Helium (He^{2+}).





INTERPRETATION

La matière de la feuille d'or est constituée essentiellement du vide. Sa masse se trouve donc concentrée en certains points. Les particules passent dans leur grande majorité, entre ces points de matière condensée que sont les **noyaux atomiques**.

La quasi-totalité des noyaux traversent la feuille d'or sans être déviés. D'autres la traversent en étant simplement déviés (1/100). En fin, très peu de noyaux sont repoussés par la feuille (1/20000).

2- Constitution du noyau atomique

Le noyau est formé de particules élémentaires stables appelées nucléons, qui peuvent se présenter sous deux formes à l'état libre, le **neutron** et le **proton**.

- Les protons sont chargés positivement :

$$q_p = +e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

- La masse du proton : $m_p = 1,673 \cdot 10^{-27}$ kg $\approx 1836\ m_e$

- Les neutrons sont de charge nulle, leur masse est :

$$m_n = 1,675 \cdot 10^{-27} \text{ kg.}$$

Conclusion **:** Toute la masse de l'atome est concentrée dans le noyau.

III- IDENTIFICATION DES ELEMENTS

1- Représentation

A chaque élément chimique, on a associé un symbole. Il s'écrit toujours avec une majuscule, éventuellement suivie d'une minuscule : ${}^{A}_{Z}\mathbf{X}$

Z est appelé ***numéro atomique ou nombre de charge,*** il désigne le nombre de protons

(c'est aussi le nombre d'électrons pour un atome neutre).

Pour un élément quelconque, la charge du noyau (protons) est +Ze. De même la charge des électrons sera -Ze.

A est appelé ***nombre de masse***, il désigne le nombre de nucléons (protons + neutons).

Si N représente le nombre de neutrons, on aura la relation :

$$\mathbf{A = Z + N}$$

2- Isotopes

Ce sont des atomes de même numéro atomique Z et de nombre de masse A différent. Un élément peut avoir un ou plusieurs isotopes.

Il n'est pas possible de les séparer par des réactions chimiques, par contre cela peut être réalisé en utilisant des techniques physiques notamment la spectroscopie de masse.

3- Masse atomique

La masse atomique est égale à la somme des masses des constituants de l'atome :

$$m_{at} = Zm_e + Zm_p + Nm_n \text{ (en kg)}$$

L'utilisation de cette unité n'est pas commode, des unités chimiques plus faciles à manipuler ont donc été choisies ; le terme de référence étant le carbone 12.

Par définition, l'unité de masse atomique qu'on note u.m.a est le $\frac{1}{12}$ ème de la masse d'un atome de carbone 12 (^{12}C).

$$\text{u.m.a} = \frac{1}{12}\, m_c$$

4- Mole et masse molaire

A notre échelle, on raisonne sur une certaine quantité de matière appelée *mole* :

La mole est la quantité de matière qui contient autant d'atomes qu'il y a dans 12g de carbone 12. Le nombre est appelé *nombre d'Avogadro* $\mathcal{N}$: $\mathcal{N} = 6{,}0221.\ 10^{23}$

Un tel nombre s'appelle donc une mole ($\mathcal{N}$ molécules) ou atome -gramme ($\mathcal{N}$ atomes).

<u>Par définition</u> :

Une mole d'atomes de carbone 12 pèse 12g. La masse d'un atome vaut 12 u.m.a, donc :

$$12 \text{ g} = \mathcal{N}.\ 12 \text{ u.m.a}$$

ou encore

$$1 \text{ u.m.a} = 1/\mathcal{N} = 1{,}66\ .\ 10^{-24} \text{ g} = 1{,}66\ .\ 10^{-27} \text{ kg.}$$

<u>Masse molaire</u> :

La masse d'une mole d'atomes d'un élément est appelée la masse molaire de l'atome.

5- Masse atomique relative

Dans le cas général, un élément possède un ou plusieurs isotopes ; donc la masse atomique sera la somme des proportions relatives à chaque isotope.

$$m = \Sigma(x_i\ .\ m_i) \text{ u.m.a}$$

de même la masse molaire sera :

$$M = \Sigma(x_i\ .\ M_i) \text{ (g/mole)}$$

CHAPITRE II

MODELES CLASSIQUES DE L'ATOME

I - MODELE DE RUTHERFORD

Ce modèle est basé sur l'existence du noyau dans lequel est pratiquement concentrée toute la masse de l'atome et autour duquel gravitent des électrons.

La stabilité mécanique résulte de la compensation des forces d'attractions $\vec{F}_a$ par les forces centrifuges $\vec{F}_c$ dues à la rotation des électrons autour du noyau.

L'avantage de ce modèle c'est qu'il ne fait appel qu'aux lois de la mécanique classique. Par contre, il présente des inconvénients :

- La théorie électromagnétique exige que l'électron rayonne des ondes électromagnétiques, donc il va perdre de l'énergie et finirait par tomber sur le noyau.
- L'énergie lumineuse émise varie de façon continue.

Ces deux conclusions sont en contradiction avec l'expérience.

II - MODELE DE BOHR

1- Description (cas de l'atome d'hydrogène)

Pour lever les contradictions précédantes, Bohr propose quatre hypothèses :

- Dans l'atome, le noyau est immobile alors que l'électron de masse m se déplace autour du noyau selon une orbite circulaire de rayon r.
- L'électron ne peut se trouver que sur des orbites privilégiées sans émettre de l'énergie ; on les appelle "orbites stationnaires".
- Lorsqu'un électron passe d'un niveau à un autre il émet ou absorbe de l'énergie :

$$\Delta E = h.\nu$$

- Le moment cinétique de l'électron ne peut prendre que des valeurs entières (quantification du moment cinétique) :

$mvr = n.h/2\pi$ h : constante de Planck et n : entier naturel.

2 - Aspect quantitatif de l'atome de Bohr

Le système est stable par les deux forces $\vec{F}_a$ et $\vec{F}_c$:

- Force d'attraction : $|\vec{F}_a| = e^2 / 4\pi\varepsilon_0 r^2$
- Force centrifuge : $|\vec{F}_c| = mv^2 / r$

Le système est en équilibre si : $|\vec{F}_a| = |\vec{F}_c|$

càd : $mv^2 = e^2 / 4\pi\varepsilon_0 r$ (1)

<u>Energie totale du système :</u>

$E_T = Ec + Ep$ Ec : énergie cinétique

Ep : énergie potentielle , elle est due à l'attraction du noyau

Donc $Ep = \quad F_a\, dr = - e^2 / 4\pi\varepsilon_0 r$

D'autre part : $Ec = mv^2/2$

Donc : $E_T = - e^2 / 8\pi\varepsilon_0 r$ (2)

Rayon de l'orbite :

On sait que : $mvr = n.h/2\pi$

Donc $mv^2 = n^2h^2 / 4\pi^2mr^2$ (3)

(1) et (3) donnent : $r = \varepsilon_0 h^2n^2 / \pi me^2$ (4)

C'est le rayon de l'orbite où circule l'électron ; il est quantifié.

Si on remplace (4) dans (2), on obtient :

$$E_T = -me^4 / 8\varepsilon_0^2h^2n^2 \quad (5)$$

L'énergie totale d'un électron est donc discrète ou quantifiée.

- Pour n=1 (état fondamental : l'électron occupe l'orbite de rayon r_1 et d'énergie E_1)

$r_1 = 5,29.10^{-11}$ m = 0,529 Å (1Å = 10^{-10} m)

$E_1 = -21,78.10^{-19}$ j = -13,6 eV (1eV = $1,6.10^{-19}$ j)

- Pour n =2 (Premier état excité)

$r_2 = 4r_1$ = 2,116 Å et $E_2 = E_1/4$ = -3,4 eV

- Pour n = 3 (Deuxième état excité)

$r_3 = 9r_1$ = 4,761 Å et E_2 = -1,51 eV

3 - Absorption et émission d'énergie

Un électron ne peut absorber ou libérer de l'énergie càd rayonner qu'en passant d'un niveau (orbite) à un autre.

La quantité d'énergie absorbée ou émise est égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux (relation de Planck) :

$\Delta E = |E_f - E_i| = h\nu$

E_f : état final

E_i : état initial

h : constante de Planck

ν : fréquence de radiation

Absorption : Lorsqu'un électron passe d'un niveau n (orbite de rayon r_n) à un niveau p (p>n) supérieur (orbite de rayon r_p), il absorbe une radiation de fréquence ν_{n-p}.

Emission : Lorsqu'un électron passe d'un niveau p à un niveau n (p > n), il émet une radiation de fréquence ν_{p-n}.

III - RAYONNEMENT ELECTROMAGNETIQUE

Les rayons lumineux sont caractérisés par la propagation d'une onde électromagnétique à la vitesse de la lumière (c = 3.10^8 m/s). Cette onde est caractérisée par sa longueur d'onde λ ou par son nombre d'onde σ :

$\lambda = 1/\sigma = c/\nu$ ν : la fréquence

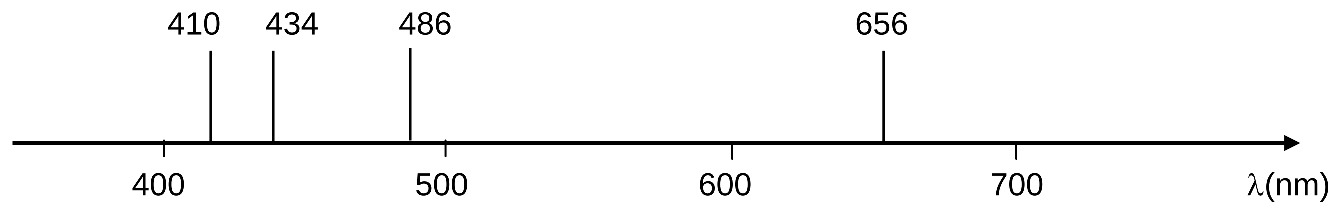
Le spectre de l'ensemble des radiations peut se présenter de la façon suivante :

Rγ RX UV Visible IR Ondes radio

10 91 400 700 7400 λ(nm)

IV - SPECTRE D'EMISSION DE L'ATOME D'HYDROGENE

Le spectre de raie de l'atome d'hydrogène présente quatre raies principales dans le domaine visible.



Quantification de l'énergie :

L'énergie émise ou absorbée par un électron est :

$\Delta E = |E_p - E_n| = h\nu$ $p>n$

$\Delta E = (1/n^2 - 1/p^2)\, me^4 / 8\varepsilon_0^2h^2$ Or $h\nu = h.c/\lambda$

Càd $1/\lambda = \sigma = (1/n^2 - 1/p^2)\, me^4 / 8\varepsilon_0^2h^3c$

$1/\lambda = R_H\, (1/n^2 - 1/p^2)$

avec $R_H = me^4 / 8\varepsilon_0^2h^3c$, appelé constante de Rydberg

Cette relation permet de calculer les différentes longueurs d'onde. En général, on trouve plusieurs séries de spectre selon l'état où se trouve l'électron :

* Série de Lymann : $n = 1$ et $p>1$ $(p = 2,3\dots,\infty)$
* Série de Balmer : $n = 2$ et $p>2$ $(p = 3,4\dots,\infty)$
* Série de Paschen : $n = 3$ et $p>3$ $(p = 4,5\dots,\infty)$
* Série de Brachett : $n = 4$ et $p>4$ $(p = 5,6\dots,\infty)$
* Série de Pfund : $n = 5$ et $p>5$ $(p = 6,7\dots,\infty)$

V - GENERALISATION AUX IONS HYDROGENOIDES

Ce sont des ions qui ne possèdent qu'un seul électron.

Exemple : He (Z=2) -------> He^+ ($1e^-$ et 2p)

Li (Z=3) -------> Li^{2+} ($1e^-$ et 3p)

He^+ et Li^{2+} sont des ions hydrogènoïdes. Leurs énergie totale s'écrit :

$$E_T = Z^2/ n^2 . (-me^4 / 8\varepsilon_0^2h^2)$$

$$E_T = E_1 . Z^2/ n^2$$

Avec $E_1 = -13{,}6$ eV , l'énergie de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental.

Le rayon d'une orbite de rang n d'un ion hydrogènoïde est :

$r = n^2/Z . (\varepsilon_0h^2 / \pi me^2)$ ou encore $r = r_1 . n^2/Z$

avec $r_1 = 0{,}529$ Å , étant le rayon de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental.

$$1/\lambda = \sigma = (1/n^2 - 1/p^2)\, Z^2.me^4 / 8\varepsilon_0^2h^3c$$

$$1/\lambda = Z^2.R_H\, (1/n^2 - 1/p^2)$$

VI - ENERGIE D'IONISATION

C'est l'énergie nécessaire pour amener l'électron de son état fondamental vers l'infinie.

H ----$h\nu_L$---> $H^+ + 1e^-$ ionisation de l'atome d'hydrogène

$\Delta E = h\nu_L = E_\infty - E_1 = 13{,}6$ eV avec ν_L : fréquence limite et $E_\infty = 0$

CHAPITRE III

MODELE QUANTIQUE DE L'ATOME

I- NOTION DE LA MECANIQUE QUANTIQUE (ONDULATOIRE)

1) Dualité onde - corpuscule : Postulat de De Broglie

A toute particule (corpuscule) de masse m et de vitesse v est associée une onde de longueur d'onde λ. On applique ainsi à la matière (exemple : un électron) le caractère combiné *d'onde* et de *particule*.

La relation de De Broglie s'écrit :

$$\lambda = h/mv$$

λ : longueur d'onde

h : constante de Planck

mv : quantité de mouvement

2) Principe d'incertitude d'Heisenberg

Il est impossible de définir avec précision à la fois la position et la vitesse d'une particule. Cela se traduit par la relation :

$$\Delta x \,.\, \Delta p_x \geq h/2\pi$$

Δx : incertitude sur la position

$\Delta p_x = m\Delta v$: incertitude sur la quantité de mouvement

3) Notion de la probabilité de présence

En mécanique classique (conception de Bohr), l'étude du mouvement d'un électron consiste à rechercher sa trajectoire avec précision, par contre en mécanique quantique on parle de la *probabilité* de trouver l'électron en un certain point de l'espace.

Cette délocalisation dans l'espace est donnée par une fonction des coordonnées de l'électron appelée *fonction d'onde* Ψ.

La probabilité de présence est :

$$dP = |\Psi(x,y,z,t)|^2 \, dV$$

La fonction d'onde Ψ doit satisfaire une certaine condition de normalisation :

$$P = \int_{espace} |\Psi|^2 \, dV = 1$$

On dit que la fonction d'onde est *normée*.

II - EQUATION DE SCHRÖDINGER POUR L'ATOME D'HYDROGENE

On appelle orbitales atomiques, les fonctions d'ondes des électrons atomiques.

En 1926, Schrödinger a montré que la fonction d'onde et l'énergie E sont solution d'une équation aux dérivées partielles du second ordre.

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$[(-h^2/8\pi^2 m).\Delta + V]\,\Psi = E\Psi$$

m : masse de l'e^-

V : Opérateur énergie potentiel

E : énergie totale de l'électron, appelée valeur propre

Ψ : fonction d'onde appelée fonction propre

Cette équation peut se mettre sous la forme :

$$H\Psi = E\Psi$$

C'est le principe fondamental de la mécanique quantique.

$H = (-h^2/8\pi^2 m).\Delta + V$; est appelé opérateur Hamiltonien d'hydrogène

$\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$; est le Laplacien

La résolution de cette équation conduit aux différentes valeurs de E et Ψ :

$$E_n = -me^4 / 8\varepsilon_0^2 h^2 n^2$$

C'est la même expression que celle trouvée par Bohr.

Avec la mécanique quantique on peut aussi expliquer la quantification de l'énergie.

Pour la fonction d'onde Ψ (orbitale atomique), elle fait intervenir trois nombres appelés "*nombres quantiques*" qui caractérisent l'état d'un électron. Ces trois nombres sont : n ; l et m :

∗ n : nombre quantique principal (n = 1,2,3,…∞) qui définit la couche quantique (énergie de l'électron). On appelle couche l'ensemble des orbitales qui possèdent la même valeur de n.

∗ l est le nombre quantique secondaire ou azimutal, il peut prendre toutes les valeurs comprises entre 0 et n-1 :

$$0 \leq l \leq n-1$$

l définit la notion de sous-couche et détermine la géométrie des orbitales atomiques.

∗ m est le nombre quantique magnétique, il définit la case quantique. m peut prendre toutes les valeurs comprises entre -l et +l : $-l \leq m \leq +l$

∗ Il y a 2l+1 valeurs de m (2l+1 orbitales).

Chaque orbitale atomique est donc caractérisée par une combinaison des trois nombres quantiques n, l et m.

Dans la notation spectroscopique, à chaque valeur de l, on lui fait correspondre une fonction d'onde que l'on désigne par une lettre :

* Si l = 0 , on dit qu'on a l'orbitale s
* Si l = 1 → orbitale p
* Si l = 2 → orbitale d
* Si l = 3 → orbitale f

∗ **Introduction du nombre quantique de spin**

Pour décrire totalement l'électron d'un atome, il faut lui attribuer un quatrième nombre quantique (noté s ou m_s) lié à la rotation autour de lui-même.

Ce nombre ne peut prendre que deux valeurs :

S = 1/2 (↑) ou S = -1/2 (↓)

D'une façon générale, pour une couche n donnée, on aura n sous-couches , n^2 orbitales et 2 n^2 électrons au maximum.

Représentation des orbitales.

Chaque orbitale représente à la fois la fonction d'onde Ψ et la distribution électronique qui en découle (probabilité de présence).

1- Orbitale s :

Les orbitales s sont caractérisées par l = 0 et m = 0

Toutes les orbitales s (ns) ; sont de symétrie sphérique car la probabilité de présence de l'électron varient de la même façon dans toutes les directions autour du noyau.

2- Orbitales p :

Pour l = 1 $\Rightarrow$ m = -1 , 0 ou 1 $\Rightarrow$ 3 orbitales p

On parle des orbitales p_x , p_y et p_z ayant la même forme, mais chacune est allongée sur une des trois axes perpendiculaires.

Une orbitale p possède un "plan nodal", dans lequel la probabilité de trouver l'électron est nulle. Ce plan passe par le noyau.

3- Orbitales d :

Si l = 2 $\Rightarrow$ m = -2 ; -1 ; 0 ; 1 ; 2 $\Rightarrow$ 5 orbitales d

4- Orbitales f :

Si l = 3 $\Rightarrow$ m = -3 ; -2 ; -1 ; 0 ; 1 ; 2 ; 3 $\Rightarrow$ 7 orbitales f

IV - STRUCTURE ELECTRONIQUE DES ATOMES POLYELECTRONIQUE (CONFIGURATION ELECTRONIQUE)

La configuration électronique d'un atome est la répartition de Z électrons de l'atome dans un état fondamental sur les orbitales atomiques.

Ce remplissage des orbitales atomiques s'effectue à l'aide des quatre règles générales.

a) Principe d'exclusion de PAULI

Dans un atome, deux électrons ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques :

Si deux électrons d'un atome occupent la même orbitale (même valeurs de n, l,m), ils diffèrent forcement par le nombre quantique de spin (l'un de spin +1/2 et l'autre de spin -1/2).

Remarque :

Une orbitale est définie par les trois nombres n, l et m. Il est commode de représenter les orbitales à l'aide de cases quantiques :

☐	ns
☐☐☐	np
☐☐☐☐☐	nd
☐☐☐☐☐☐☐	nf

Pour une couche n, le nombre de cases est n^2 et le nombre d'électrons est $2n^2$. Une case quantique ne peut contenir au maximum que 2 électrons de spins opposés.

a) Principe de stabilité

Les électrons occupent les niveaux d'énergie les plus bas dans la limite des places disponibles.

b) Règle de HUND

A l'état fondamental, quand les électrons se placent dans une sous-couche multiple (p, d, f), ils occupent le maximum d'orbitales de même énergie avec des électrons célibataires qui ont des spins parallèles (même valeur de s).

c) Règle de KLECHKOVSKI

+ L'ordre des énergies croissantes est l'ordre des valeurs croissantes da la somme (n +l) .

+ Si deux sous-couches correspondent à la même valeur de (n + l) , la sous-couche, avec la plus petite valeur de n, a l'énergie la plus basse.

+ Les orbitales d'une même sous-couche ont la même énergie.

Exceptions :

- Groupe du Chrome (Z = 24)
- Groupe du Cuivre (Z = 29)

Ces exceptions correspondent au demi-remplissage et au remplissage complet de la couche 3d. Elles s’expliquent par le faible écart énergétique entre les orbitales 4s et 3d.

Chapitre IV

CLASSIFICATION PERIODIQUE ET PROPRIETES DES ELEMENTS

I) Description du tableau périodique de Mendelieff

Le tableau périodique est une conséquence des configurations électroniques. La classification périodique est basée sur la formation de groupes constitués par les éléments (de numéro atomique Z) possédant des propriétés analogues.

∗ Le tableau périodique est constitué de 4 blocs : s, p, d et f.

∗ Les éléments d'une même ligne horizontale du tableau périodique constituent une période. Ils sont au nombre de 7.

∗ Les éléments d'une même colonne ayant la même configuration électronique de la couche externe constituent une famille ou groupe.

Le tableau périodique est constitué de 18 colonnes réparties en 9 groupes. Les 7 premiers comportent chacun deux sous-groupes A et B selon l'état des électrons externes.

Sous-groupe A : contient les éléments dont la couche externe est ns np.

Sous-groupe B : contient les atomes qui possèdent un état d.

Les indices I, II, III,… indiquent le nombre d'électrons sur la couche externe, appelés électrons de valence.

Les principales familles du tableau périodique sont :

Famille des alcalins : Groupe I_A

Les éléments dont la configuration électronique externe est du type ns^1.

Famille des alcalino-terreux : Groupe II_A

Leurs configurations électroniques externes sont de type ns^2.

Famille des halogènes : Groupe VII_A

Leurs configurations électroniques externes sont de type ns^2np^5.

Famille des gaz rares

Tous ces éléments ont une configuration électronique externe de la forme ns^2np^6.

Famille des éléments de transition

Ce sont des éléments qui possèdent les orbitales **d incomplètement remplies**.

Eléments des triades

Ces éléments constituent le groupe VIII. On distingue trois types de triades :

- Triade du Fer (Fe, Co, Ni)
- Triade du palladium (Ru, Rh, Pd)
- Triade du platine (Os, Ir, Pt)

Eléments des terres rares

Ces éléments possèdent les orbitales f en cours de remplissage. On distingue les éléments qui correspondent au remplissage de l'orbitale 4f : on les appelle les lanthanides. Ceux qui correspondent au remplissage de l'orbitale 5f sont appelés les actinides.

II - Périodicité des propriétés

II-1- Rayon atomique r_a

On peut définir le rayon atomique comme étant la moitié de la distance entre les centres des deux atomes liés par une liaison simple.

- Sur une période : si Z augmente alors r_a diminue
- Sur une colonne : si Z augmente alors r_a augmente

II-2- Rayon ionique : r_i

D'une manière générale :

* Les cations sont plus petits que leurs atomes parents : r_i (cation) < r_a

* Les anions sont plus gros que leurs atomes parents : r_i (anion) > r_a

* Pour les ions ayant la même configuration électronique (S^{2-}, Cl^-, K^+, Ca^{2+}, Ti^{4+},…) :

si Z augmente ; r_i diminue

* A charges égales, le rayon ionique varie dans le même sens que le rayon atomique :

si Z augmente alors r_i diminue

II-3- Energie d'ionisation (EI)

C'est l'énergie qu'il faut fournir pour arracher un électron à un atome (ou à un ion) dans l'état fondamental et à l'état gazeux.

- Sur une même période : si Z augmente alors E.I augmente.
- Sur un même groupe : si Z augmente alors E.I diminue.

II-4- Affinité électronique (A.E)

C'est le phénomène inverse de l'ionisation.

L'affinité électronique d'un atome X est l'énergie dégagée lorsque cet atome capte un électron.

II-5- Electronégativité (E.N)

C'est le pouvoir d'attirer un électron par un élément. Un élément qui perd facilement un ou plusieurs électrons est dit électropositif.

L'électronégativité χ d'un élément X peut être définit selon plusieurs échelles :

a- Echelle de Mulliken:

$$E.N(X) = \chi (X) = [E.I (X) + A.E (X)] / 2$$

b- Echelle de Pauling :

$$E.N(X) - E.N(Y) = 0208 \sqrt{\Delta_{XY}}$$

Avec $\Delta_{xy} = E_{XY} - \sqrt{E_{X_2} E_{Y_2}}$

E_{XY} : énergie de liaison de la molécule XY

E_{X_2} et E_{Y_2} : énergies de liaison des molécules X_2 et Y_2.

Pauling a fixé arbitrairement l'électronégativité du Fluor (élèment le plus électronégatif) :

E.N(F) =4

Evolution de l'électronégativité dans la classification périodique :

- Sur une même période : si Z augmente alors E.N augmente
- Sur un même groupe : si Z augmente alors E.N diminue

II-6- Valence

C'est la capacité de chaque atome à former une liaison. Sa valeur est égale au nombre d'électrons non appariés (célibataires).

Exemple :

1) Hydrogène : $1s^1$; v= 1
2) Oxygène : $2s^2\ 2p^4$; v= 2
3) Potassium : $4s^1$, v = 1

II-7 Propriétés magnétiques

- Diamagnétisme : Les atomes (ou molécules) ne possédant pas d'électrons célibataires sont dit diamagnétiques.

- **Paramagnétisme** : Les atomes (ou molécules) possédant des électrons célibataires sont dit paramagnétiques.

Chapitre v
La liaison chimique

I- Définitions

a- Molécule

L'assemblage de deux ou plusieurs atomes est appelé molécule :

A + B -----> A – B

La liaison entre A et B ne pourra se former que si l'énergie du système A – B est plus faible que l'énergie des deux atomes séparés.

b- liaison covalente

C'est une liaison qui s'obtient par mise en commun des électrons de valence de deux atomes en contact.

Les deux électrons qui forment la liaison se trouvent à mi-distance de chaque noyau atomique.

A. + B. ------> A -- :---B

c- Liaison ionique

Lorsque la différence d'électronégativité entre les atomes A et B est très importante, les électrons se trouvent attirés par l'atome le plus électronégatif et la liaison est dite du type ionique.

d- Moment dipolaire

Définition

Dans les molécules dissymétriques de type AB, les barycentres des charges positives P et des charges négatives N ne coïncident pas. Ces molécules sont assimilables à un dipôle caractérisé par un moment dipolaire µ, orienté conventionnellement du moins vers le plus : $\mu = q.\ d$

d : distance séparant les noyaux.

$q = Z_A\ .e + Z_B\ .e$

Z_A et Z_B sont les numéros atomiques des atomes A et B

Unité des moments dipolaires : le debye définit par 1D = $0,33.\ 10^{-29}$ C.m

Exemples

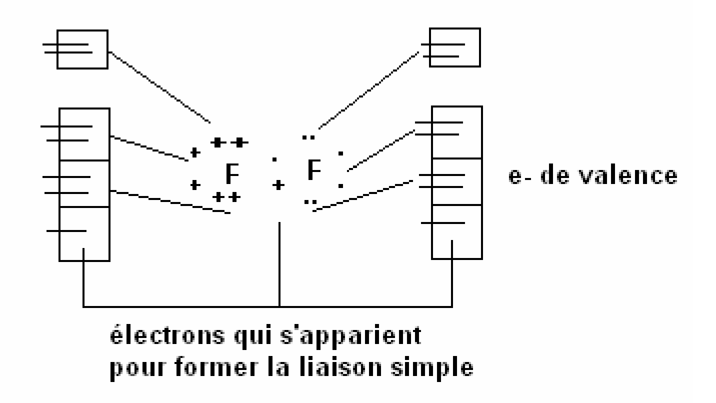
® ®
Cl —— H F —— Cl
µ = 1,08 D µ = 0,88 D

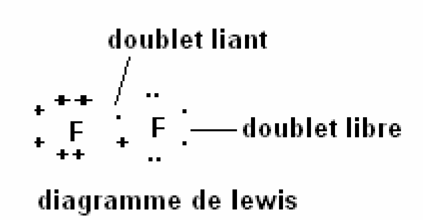
II- Représentation de Lewis

Lorsqu'un atome s'associe pour donner une molécule, il a tendance à saturer sa couche externe et à prendre la configuration électronique du gaz rare le plus proche (règle de l'octet)

1-Cas des molécules diatomiques

Exemples : F_2 ; O_2 ; N_2 ; CN^- ; CO …





2- Cas des molécules polyatomiques

Exemples : CH_4 , NH_4^+ , PCl_5…

Le diagramme de lewis permet d'expliquer la formation d'une simple, double ou triple liaison mais il ne peut pas, nous renseigner sur le type de liaison ni sur la géométrie de la molécule.

III- Théorie des orbitales moléculaires : Combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO)

Dans la théorie quantique, chaque électron de l'atome est décrit par une orbitale atomique ψ. Dans la molécule, chaque électron sera décrit par une fonction d'onde Φ appelée orbitale moléculaire.

Les axes de symétrie des orbitales atomiques doivent être soit colinéaires soit parallèles.

Il y a deux types de recouvrement :

- Un recouvrement frontal (ou encore axiale), lorsque les axes de symétries sont colinéaires: la liaison est dite du type σ.
- Un recouvrement latéral lorsque les axes de symétrie sont parallèles : La liaison est dite du type π.

Il existe deux types d'orbitales moléculaires :

- Orbitale moléculaire liante responsable de la liaison ayant une énergie plus faible que celle des orbitales atomiques.
- Orbitale moléculaire anti-liante qui a tendance à destabilliser la liaison chimique.

1- molécules diatomiques

Dans la méthode LCAO, l'orbitale moléculaire Φ sera définie comme combinaison linéaire des orbitales atomiques ψ :

Dans le cas d'une molécule AB

$\Phi = c_1\psi_A + c_2\psi_B$

c_1 et c_2 sont des coefficients réels.

La probabilité de présence est :

$$dP = |\Phi(x,y,z,t)|^2 \, dV$$

La fonction d'onde Φ doit satisfaire une certaine condition de normalisation :

$$P = \int_{espace} |\Phi|^2 \, dV = 1$$

* La combinaison de N orbitales atomiques conduit à la formation de N orbitales moléculaires

* Deux orbitales atomiques ne peuvent se combiner que si :

- Leurs énergies sont voisines.
- Elles ont la même symétrie par rapport à l'axe de recouvrement.

Diagramme énergétique

Exemples : Li_2, Be_2, B_2, O_2, N_2, Ne_2, F_2

Ordre de liaison :

Il est défini par l'expression :

$$l_L = \frac{1}{2} (n - n^*)$$

n : nombre d'électrons des orbitales liantes

n* : nombre d'électrons des orbitales antiliantes

l_L : nombre de liaisons entre les atomes.

2- Molécules polyatomiques :

a- Hybridation

La théorie d'hybridation permet d'expliquer la géométrie de certaines molécules. Elle donne aussi les valeurs des angles que font entre elles les directions des liaisons dans une molécule polyatomique.

Il existe trois types d'hybridation : sp^3, sp^2 et sp.

Hybridation sp^3 : tétragonale

Dans la molécule CH_4 , Les quatre liaisons C-H sont identiques. Elles font un angle de 109°28'. Une structure tétraédrique régulière a été adoptée avec le carbone au centre de polyèdre et les atomes d'hydrogène aux sommets.

Pour expliquer cette forme tétraédrique de CH_4 on procède par étape.

- **1^{ère}étape**

Configuration du carbone à l'état fondamental : $1s^2 \; 2s^2 \; 2p^2$

On ne considère que les électrons de valence. Le carbone possède 2 électrons célibataires.

Il ne peut former que deux liaisons.

2^{ème}étape

Configuration électronique du carbone à l'état excité : $1s^2 \; 2s^1 \; 2p^3$

Selon l'état excité :

Le carbone présente quatre électrons célibataires. On peut donc expliquer quatre liaisons dont seulement trois sont identiques, ce qui est en désaccord avec l'expérience.

*** 3ème étape**

Orbitales hybrides sp^3

On considère que le carbone dans son état réactionnel possède quatre orbitales hybrides équivalentes qui sont obtenues en mélangeant les orbitales atomiques de base 2s, 2px, 2py et 2pz.

Hybridation sp^2 : trigonale

Exemple : BF3

C'est une molécule plane. Les trois liaisons B-F sont identiques sur le même plan et font un angle de 120° entre elles.

On procède comme précédemment.

On considère de la même manière que le bore dans son état réactionnel possède trois orbitales équivalentes contenants chacune un électron. Ces orbitales sont dites hybrides sp^2. Elles sont obtenues en combinant 2 orbitales p avec une orbitale s. Le bore dans son état garde une orbitale p_z pure.

Hybridation sp : digonale ou linéaire

Exemple : l'acétylène C_2H_2

La molécule est linéaire. Les deux liaisons C-H sont identiques et font un angle de 180° entre elles.

Les orbitales hybrides sp sont obtenues par combinaison linéaire d'une orbitale s avec une orbitales p (p_x par exemple).

b- Prévision de la géométrie des molécules : théorie de Gillespie

(Théorie de la répulsion des paires électroniques des couches de valence : VSEPR

L'objectif de la VSEPR est de prévoir la géométrie des molécules de type AX_n à partir du nombre de doublets électroniques mis en jeu autour de l'atome central A .

n : nombre d'atomes X autour de A ($2 \leq n \leq 6$).

Les doublets électroniques s'arrangent pour que les répulsions soient les plus faibles. Selon le nombre de doublets libres et le nombre d'atomes X, les formes géométriques possibles qui correspondent à la répulsion minimale sont données dans le tableau ci-dessous.

Remarque : Ces différents arrangements correspondent tous à des liaisons simples entre l'atome central A et les atomes X.
Lorsqu'il existe une liaison multiple, la théorie VSEPR la considère comme une liaison simple.

Exemple : dans la molécule H-CN on ne considère que deux liaisons et pas de doublets libres (molécule type AX_2). La géométrie et linéaire.

H_2CO : type AX_3 donc géométrie triangulaire

α <120° à cause l'encombrement électronique dans la direction CO.

* le même phénomène est rencontré dans le cas où l'atome central présente des doublets non liants.

Exemple : Dans les molécules CH_4, NH_3 et H_2O, la géométrie de base est un tétraèdre, mais les angles de liaison (HÂH) sont respectivement égales à 109°28', 107° et 105°.

Nombre de doublets	Arrangement	Type de molécule	Géométrie	Exemple
2	Linéaire	AX_2	linéaire	BeH_2
3	Triangulaire	AX_3	Triangle équilatéral	BF_3
		AX_2E	Forme enV (angle $<$ 120°)	
4	Tétraèdre	AX_4	Tétraèdre	CH_4
		AX_3E	Pyramide trigonale (angle $<$ 109°28’)	NH_3
		AX_2E_2	Forme en V (angle $<$ 109°28’)	H_2O
5	Bipyramide Trigonale	AX_5	Bipyramide trigonale	PCl_5
		AX_4E	Tétraèdre irrégulier	SF_4
		AX_3E_2	molécule en T	ClF_3
		AX_2E_3	linéaire	XeF_4
6	Octaèdre	AX_6	Octaèdre	SF_6
		AX_5E	Pyramide à base carrée	IF_5
		AX_4E_2	Plan carré	XeF_4